



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 00 889 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 10 G 9/00
C 07 C 11/04
C 07 C 11/06

⑳ Aktenzeichen: 100 00 889.5
㉔ Anmeldetag: 12. 1. 2000
㉕ Offenlegungstag: 26. 7. 2001

DE 100 00 889 A 1

㉑ **Anmelder:**
mg technologies ag, 60325 Frankfurt, DE

㉒ **Erfinder:**
Koss, Ulrich, 64289 Darmstadt, DE; König, Peter,
Dr., 61348 Bad Homburg, DE; Rothaemel, Martin,
Dr., 60437 Frankfurt, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**

DE	198 13 720 A1
DE	196 48 795 A1
EP	02 52 355 B1
EP	07 42 195 A1
JP	63-0 41 592 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Verfahren zum Erzeugen von C₂- und C₃-Olefinen aus Kohlenwasserstoffen**

⑤⑦ Der Einsatz-Kohlenwasserstoff wird dampfförmig zusammen mit Wasserdampf durch eine thermische Dampfkrackung (Steamcracking) geführt, in welcher er auf Temperaturen im Bereich von 700 bis 1000°C erhitzt wird, wobei man ein Krackgemisch erzeugt, welches C₂- bis C₆-Olefine und C₄- bis C₆-Diolefine enthält. Aus dem Krackgemisch wird eine erste, C₂- und C₃-Olefine enthaltende Fraktion und eine zweite Fraktion abgetrennt, welche Olefine und Diolefine des Bereichs C₄ bis C₆ enthält. Aus der zweiten Fraktion werden die Diolefine mindestens teilweise entfernt und ein Zwischenprodukt erzeugt, welches zu mindestens 30 Gew.-% aus C₄- bis C₆-Olefinen besteht. Ein C₄- bis C₆-Olefine und Wasserdampf enthaltendes Einsatzgemisch leitet man mit einer Eingangstemperatur von 300 bis 700°C in einen Reaktor, der eine Schüttung aus körnigem, formselektivem Katalysator enthält, wobei man aus der Schüttung ein C₂- bis C₄-Olefine enthaltendes Produktgemisch abzieht und aus dem Produktgemisch C₂- und C₃-Olefine abtrennt.

DE 100 00 889 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von C₂- und C₃-Olefinen aus Kohlenwasserstoffen.

Ein Verfahren dieser Art ist aus dem US-Patent 5 981 819 bekannt, wobei man von einem C₄- bis C₇-Olefine enthaltenden Einsatz-Kohlenwasserstoff ausgeht und diesen an einem formselektiven Zeolith-Katalysator umsetzt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das bekannte Verfahren weiter zu entwickeln und dabei mit einem als Zwischenprodukt anfallenden Kohlenwasserstoff-Gemisch arbeiten zu können, welches auch höher siedende Komponenten aufweist. Erfindungsgemäß gelingt dies dadurch, dass man den Einsatz-Kohlenwasserstoff dampfförmig zusammen mit Wasserdampf durch eine thermische Dampfkrackung (Steam-cracking) führt, in welcher er auf Temperaturen im Bereich von 700 bis 1000°C erhitzt wird, wobei man ein Krackgemisch erzeugt, welches C₂- bis C₆-Olefine und C₄- bis C₆-Diolefine enthält. Aus dem Krackgemisch wird eine erste, C₂- und C₃-Olefine enthaltende Fraktion und eine zweite Fraktion abgetrennt, welche Olefine und Diolefine des Bereichs C₄ bis C₆ enthält. Z. B. kann die zweite Fraktion nur C₄-Olefine oder dazu noch C₄-Diolefine enthalten, sie kann z. B. auch nur aus C₅- und C₆-Olefinen und C₅- und C₆-Diolefinen bestehen. Aus der zweiten Fraktion werden die Diolefine mindestens teilweise entfernt und ein Zwischenprodukt erzeugt, welches zu mindestens 30 Gew.-% aus C₄- bis C₆-Olefinen besteht, dass man ein C₄- bis C₆-Olefine und Wasserdampf enthaltendes Einsatzgemisch mit einer Eingangstemperatur von 300 bis 700°C in einen Reaktor leitet, der eine Schüttung aus körnigem, formselektivem Katalysator enthält, wobei man aus der Schüttung ein C₂- bis C₄-Olefine enthaltendes Produktgemisch abzieht und aus dem Produktgemisch C₂- und C₃-Olefine abtrennt. Beim Kohlenwasserstoff-Gemisch welches man in die Dampfkrackung (Steamcracking) leitet, handelt es sich zum Beispiel um Naphtha oder Ethan.

Aus der zweiten Fraktion, die Olefine und Diolefine des Bereichs C₄ bis C₆ enthält und aus dem Produkt der Dampfkrackung abgetrennt wird, müssen zunächst die Diolefine (z. B. Butadien, Pentadien, Hexadien) bis auf einen Restgehalt von vorzugsweise höchstens 5 Gew.-% abgetrennt werden. Dies ist deshalb notwendig, weil die Diolefine bei der Weiterbehandlung stören, da sie zur raschen Verkokung des formselektiven Katalysators beitragen können. Zum Entfernen der Diolefine aus der zweiten Fraktion gibt es mehrere Möglichkeiten, zum Beispiel kann man sie extraktiv entfernen oder aber sie werden durch eine partielle Hydrierung mindestens teilweise zu Olefinen (z. B. Buten, Penten, Hexen) umgewandelt.

Es kann zweckmäßig sein, das von Diolefinen mindestens teilweise befreite Gemisch, welches hier als Zwischenprodukt bezeichnet wird, ganz oder teilweise zur Erzeugung von Tertiär-Butylmethylether (MTBE) zu verwenden. Zu diesem Zweck kann man mindestens einen Teil des Zwischenprodukts durch eine MTBE-Synthese leiten, wobei insbesondere der Isobuten-Gehalt an einem an sich bekannten Katalysator unter Zugabe von Methanol zu MTBE umgewandelt wird. Einzelheiten der MTBE-Synthese sind bekannt (zum Beispiel Verfahren von Snamprogetti oder Universal Oil Products).

Über einen körnigen formselektiven Zeolith-Katalysator leitet man schließlich ein Einsatzgemisch, das Wasserdampf und C₄- bis C₆-Olefine enthält. Bei dem Zeolithen handelt es sich vorzugsweise um einen solchen vom Pentasil-Typ mit einem Atomverhältnis Si : Al im Bereich von 10 : 1 bis 200 : 1. Ein solcher Zeolith-Katalysator ist zum Beispiel in EP-B-0369364 beschrieben. Es empfiehlt sich, im Reaktor, der den Zeolith-Katalysator enthält, bei relativ niedrigen Drücken im Bereich von 0,2 bis 3 bar und vorzugsweise 0,6 bis 1,5 bar zu arbeiten, Einzelheiten sind aus dem US-Patent 5981819 bekannt.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Die Zeichnung zeigt ein Fließschema des Verfahrens.

Ein dampfförmiger Einsatz-Kohlenwasserstoff, bei dem es sich auch um ein Kohlenwasserstoff-Gemisch handeln kann, z. B. Naphtha, wird in der Leitung (1) herangeführt, mit Wasserdampf aus der Leitung (2) gemischt und durch einen Dampfcracker (Steam-cracker) (3) geführt. Der Dampfcracker wird in an sich bekannter Weise durch Verbrennen eines Brennstoffs beheizt, wobei das zu krackende Gemisch durch indirekten Wärmeaustausch kurzzeitig auf Temperaturen im Bereich von 700 bis 1000°C erhitzt wird. Unter diesen Bedingungen werden größere Moleküle thermisch gespalten. Man zieht in der Leitung (4) ein Krackgemisch ab, welches üblicherweise C₂- bis C₂₀-Olefine und auch noch höher siedende Komponenten enthält. In einer Destillation (5), die auch mehrstufig ausgebildet sein kann, trennt man die gewünschten Fraktionen vom zugeführten Gemisch ab. Eine erste Fraktion, die C₂- und C₃-Olefine enthält, wird in der Leitung (7) abgeführt und stellt bereits ein rohes Produkt dar. Eine zweite Fraktion, die Olefine des Bereichs C₄ bis C₆ enthält, zieht man in der Leitung (8) ab und die schwereren Komponenten fallen in der Leitung (9) an.

Um aus der zweiten Fraktion der Leitung (8) Diolefine und insbesondere Butadien mindestens teilweise zu entfernen, sind in der Zeichnung zwei Möglichkeiten dargestellt, die auch gleichzeitig genutzt werden können. Der erste Weg führt über das geöffnete Ventil (10) und die Leitung (11) zu einer Extraktion (12), in welcher Butadien entfernt wird. Diese Extraktion arbeitet in an sich bekannter Weise, zum Beispiel nach einem von der Firma BASF lizenzierten Verfahren. Extrahiertes Butadien wird durch die Leitung (13) abgeführt.

Die zweite Möglichkeit der Weiterbehandlung besteht darin, dass man die zweite Fraktion der Leitung (8) ganz oder teilweise durch das geöffnete Ventil (15) und die Leitung (16) einer Hydrierung (17) aufgibt, welcher man auch durch die Leitung (18) Wasserstoffgas zuführt. In der Hydrierung, die in an sich bekannter Weise katalytisch arbeitet, werden Diolefine zumindest teilweise zu Olefinen umgewandelt. Das Produkt der Hydrierung (17) und das Gemisch aus der Extraktion (12) führt man in der Leitung (20) zusammen und bildet ein Gemisch, das hier als Zwischenprodukt bezeichnet wird. Dieses Zwischenprodukt besteht zu mindestens 30 Gew.-% und vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% aus C₄- bis C₆-Olefinen.

Es ist ohne weiteres möglich, das Zwischenprodukt der Leitung (20) durch das geöffnete Ventil (21) ganz oder auch nur teilweise durch die Leitung (22) einem Reaktor (23) aufzugeben, um die gewünschten C₂- und C₃-Olefine zu erzeugen. Eine Verfahrensvariante besteht darin, dass man das Zwischenprodukt der Leitung (20) ganz oder teilweise durch das geöffnete Ventil (25) in eine MTBE-Synthese (27) führt. Durch diese Synthese, die in an sich bekannter Weise arbeitet, gewinnt man MTBE, welches als Anti-Klopfmittel in Brennstoffen für Kraftmaschinen verwendet wird. MTBE wird in der Leitung (28) abgezogen. Das verbleibende Gasgemisch gelangt durch die Leitung (29)

ebenfalls zum Reaktor (23).

Der Reaktor (23) enthält eine Schüttung eines körnigen, formselektiven Zeolith-Katalysators. Bei Temperaturen in der Schüttung von 300 bis 700°C wird das in den Leitungen (22) und (29) herangeführte Einsatzmaterial weitgehend zu C₂- und C₃-Olefinen umgewandelt.

Das Produktgemisch, das aus dem Reaktor (23) kommt, wird in der Leitung (30) abgezogen und in einem Kühler (31) auf Temperaturen von etwa 30 bis 80°C gekühlt, so dass Wasser und Benzin auskondensieren. Das kondensathaltige Gemisch gelangt durch die Leitung (32) zu einem Abscheider (33). Aus dem Abscheider zieht man durch die Leitung (34) Wasser ab, in der Leitung (35) erhält man eine organische Gasphase, und durch die Leitung (36) wird ein Produktgas abgezogen. Das Produktgas enthält die gewünschten Produkte Ethylen und Propylen. Um die Wertstoffe Ethylen und Propylen abzutrennen, kann man das Gas der Leitung (36) einer nicht dargestellten Trenneinrichtung zuführen.

Die organische Gasphase (35) wird in der Destillationskolonne (38) teilweise kondensiert und in eine gasförmige, C₄-Olefine enthaltende Phase, abgezogen durch die Leitung (39), und in eine Flüssigphase, abgezogen durch die Leitung (40), aufgetrennt.

Beispiele

Man arbeitet mit einer der Zeichnung entsprechenden Anlage und führt dem Steamcracker (3) pro Stunde 89 t Naphtha, 6 t Ethan und 42 t Wasserdampf zu. Die Daten der Beispiele sind teilweise berechnet, alle Zusammensetzungen (in Gew.-%) werden ohne den Wasserdampfanteil angegeben. Das den Steamcracker in der Leitung (4) mit einer Temperatur von 380°C verlassende Krackgemisch hat die in Tabelle I, Spalte A, angegebene Zusammensetzung (in Gew.-%):

Tabelle I

	A	B	C	D	E	F	G
Diolefine	6,6	--	35,6	0,5	--	--	0,8
Olefine:							
Ethylen	28,9	52,6	--	--	18,5	--	--
Propylen	16,5	30,8	--	0,1	78,4	--	0,1
1-Buten	1,6	--	15,5	24,0	--	8,7	42,7
Iso-Buten	3,0	--	28,6	44,2	--	30,1	0,6
2-Butene	0,8	--	7,7	11,9	--	28,0	21,2
Pentene	0,8	--	--	0,1	--	--	0,1
Paraffine	8,2	14,7	12,6	19,2	2,7	31,2	34,5
Aromaten und Naphthene	32,5	--	--	--	--	--	--
H ₂	1,1	1,9	--	--	0,4	--	--

Nach Kühlung und Fraktionierung erhält man eine erste Fraktion mit der in Tabelle I, Spalte B, angegebenen Zusammensetzung, und eine zweite Fraktion mit der Zusammensetzung der Spalte C. Diese zweite Fraktion wird auf verschiedene Weise weiterbearbeitet, die in den Beispielen 1 bis 4 beschrieben sind:

Beispiel 1

Man führt die zweite Fraktion bei geschlossenem Ventil (15) durch die Leitung (11) in eine an sich bekannte Butadien-Extraktion (12) und erhält ein Zwischenprodukt in der Leitung (20) mit der Zusammensetzung gemäß Tabelle I, Spalte

- D. Dieses Zwischenprodukt (20) man dem Reaktor (23) mit einer Eintrittstemperatur von 500°C und mit einem Gewichtsverhältnis H_2O : Kohlenwasserstoffen von 1,8 : 1 auf, der Zeolith-Katalysator ist im US-Patent 5 981 819 (Beispiele) beschrieben. In der Leitung (36) erhält man eine Produktfraktion mit der Zusammensetzung gemäß Tabelle I, Spalte E, die man zusammen mit der ersten Fraktion (Tabelle I, Spalte B) zum Gewinnen der Endprodukte Ethylen und Propylen in der gewünschten Reinheit durch eine Gaszerlegungsanlage führt. Eine zweite Produktfraktion, die man in der Leitung (39) erhält und welche die Zusammensetzung gemäß Tabelle I, Spalte F, hat, wenn dem Krackgemisch der Leitung (4) zugegeben werden, wodurch die Ausbeute an Ethylen und Propylen erhöht werden kann.

Beispiel 2

- Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, doch leitet man das Zwischenprodukt der Leitung (20) bei geschlossenem Ventil (21) durch die Leitung (26) in eine an sich bekannte MTBE-Synthese (27). Dort wird Isobutylen mit Methanol zu MTBE umgesetzt und dieses Produkt durch die Leitung (28) abgezogen. Das verbleibende Gemisch, das in der Leitung (29) zum Reaktor (23) strömt, hat die in Tabelle I, Spalte G, angegebene Zusammensetzung. Die Umsetzung im Reaktor (23) erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1, dies gilt auch für die anschließende Abtrennung von Ethylen und Propylen.

Beispiel 3

- In der Leitung (8) fällt eine zweite Fraktion mit der in der Tabelle II, Spalte A angegebenen Zusammensetzung an (in Gew.%).

Tabelle II

	A	B	C	D	E	F	G
Diolefine	35,5	--	--	--	--	--	--
Olefine:							
Ethylen	--	--	18,7	--	--	18,5	--
Propylen	--	--	79,0	--	0,1	78,4	--
1-Buten	15,6	31,6	--	9,6	43,8	--	8,8
Iso-Buten	28,6	28,3	--	33,2	0,6	--	30,1
2-Butene	7,7	26,6	--	30,9	36,8	--	28,0
Pentene	--	0,2	--	--	0,3	--	--
Paraffine	12,6	13,3	2,0	26,3	18,4	2,7	33,1
Andere Stoffe	--	--	0,3	--	--	0,4	--

- Diese zweite Fraktion wird bei geschlossenem Ventil (10) durch die Leitung (16) einer partiellen Hydrierung (17) an einem im Festbett angeordneten handelsüblichen Pd/Al_2O_3 -Katalysator zusammen mit Wasserstoff aus der Leitung (18) zugeführt. Das aus der Hydrierung abgezogene Gemisch hat die in der Tabelle II, Spalte B, angegebene Zusammensetzung, es wird durch die Leitungen (20) und (21) dem Reaktor (23) zugeführt. Man arbeitet im Reaktor (23) und anschließend wie im Beispiel 1 aufgezeigt, der Produktstrom der Leitung (36) hat die Zusammensetzung gemäß Tabelle II, Spalte C und in Spalte D ist die Zusammensetzung des Gasgemisches der Leitung (39) angegeben.

Beispiel 4

Man arbeitet zunächst wie im Beispiel 3 mit geschlossenem Ventil (10), hält nun auch das Ventil (21) geschlossen und

führt das Zwischenprodukt der Leitung (20) – Tabelle II, Spalte B – in die MTBE-Synthese (27). Nach Abtrennen des produzierten MTBE zieht man in der Leitung (29) ein Gemisch mit der Zusammensetzung gemäß Tabelle II, Spalte E ab und führt es dem Reaktor (23) zu, dort arbeitet man wie im Beispiel 1 beschrieben. Die Zusammensetzung des Produkts der Leitung (36) ist in der Tabelle II in Spalte F angegeben, Spalte G gibt die Zusammensetzung in der Leitung (39) an.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen von C₂- und C₃-Olefinen aus Einsatz-Kohlenwasserstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, dass man den Einsatz-Kohlenwasserstoff dampfförmig zusammen mit Wasserdampf durch eine thermische Dampfkrackung (Steamcracking) führt, in welcher er auf Temperaturen im Bereich von 700 bis 1000°C erhitzt wird, wobei man ein Krackgemisch erzeugt, welches C₂- bis C₆-Olefine und C₉- bis C₆-Diolefine enthält, dass man aus dem Krackgemisch eine erste, C₂- und C₃-Olefine enthaltende Fraktion und eine zweite Fraktion abtrennt, welche Olefine und Diolefine des Bereichs C₄ bis C₆ enthält, dass man aus der zweiten Fraktion die Diolefine mindestens teilweise entfernt und ein Zwischenprodukt erzeugt, welches zu mindestens 30 Gew.% aus C₄- bis C₆-Olefinen besteht, dass man ein C₄- bis C₆-Olefine und Wasserdampf enthaltendes Einsatzgemisch mit einer Eingangstemperatur von 300 bis 700°C in einen Reaktor leitet, der eine Schüttung aus körnigem, formselektivem Katalysator enthält, wobei man aus der Schüttung ein C₂- bis C₄-Olefine enthaltendes Produktgemisch abzieht und aus dem Produktgemisch C₂- und C₃-Olefine abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Teil der zweiten Fraktion durch eine Butadien-Extraktion leitet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Teil der zweiten Fraktion durch eine partielle Hydrierung leitet, in welcher man die Diolefine mindestens teilweise zu Olefinen umwandelt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Teil des Zwischenprodukts, welches Isobuten enthält, in eine Synthese zur Erzeugung von Tertiär-Buthylmethylether (MTBE) leitet und dass man das aus der Synthese kommende restliche Gemisch in den Reaktor leitet.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

